



2008年冬学期

量子化学III

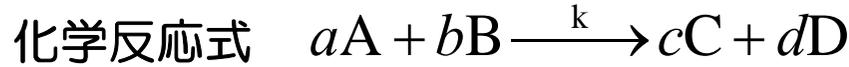
2章 量子化学の応用

2.2. 化学反応

2008年12月15日

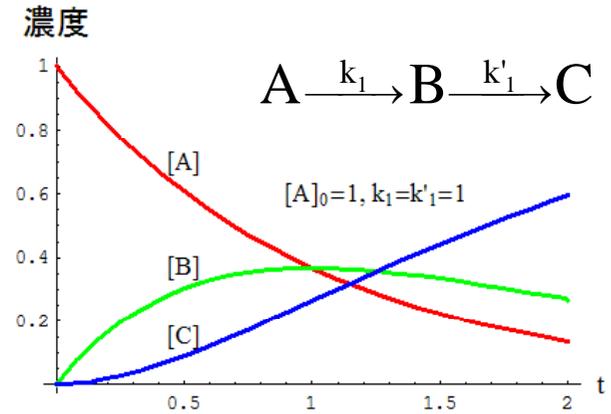
担当：常田貴夫准教授

反応速度論



反応速度式 $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k[A]^x[B]^y$

反応式が正しいか否かは微分方程式解である濃度変化によって判断できる

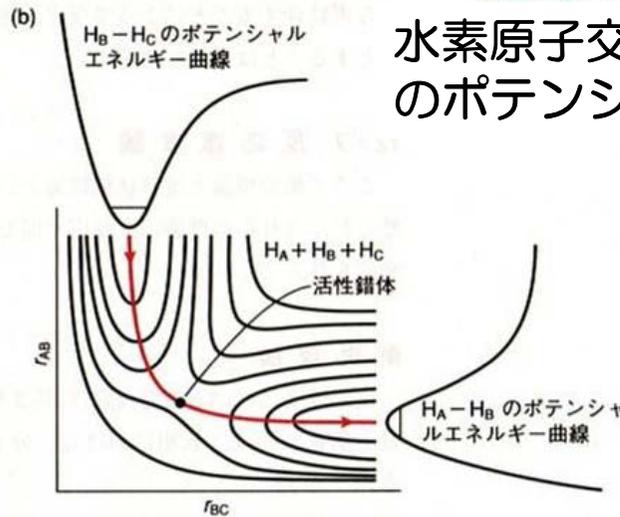
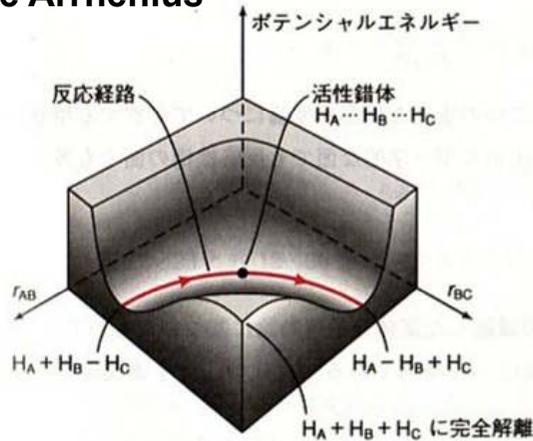


Svante Arrhenius

反応の温度依存性に関するアレニウス式

速度定数 $k = A \exp[-E_a/k_B T]$

活性化エネルギー/モル



水素原子交換反応 $H_2 + H \rightarrow H + H_2$ のポテンシャルエネルギー曲面

遷移状態＝活性錯体はポテンシャル曲面上の鞍点（反応方向に唯一虚数の振動数を与える点）

遷移状態理論



Henry Eyring

ボルツマン分布より、状態数=分配関数は

$$q = \sum \exp[-\varepsilon / k_B T] = \sum \exp\left[-\frac{(\varepsilon_{\text{並進}} + \varepsilon_{\text{回転}} + \varepsilon_{\text{振動}} + \varepsilon_{\text{電子}})}{k_B T}\right] = q_{\text{並進}} q_{\text{回転}} q_{\text{振動}} q_{\text{電子}}$$

分配関数を並進、回転、振動、電子の分配関数に分解

並進分配関数

一次元箱型ポテンシャル中の物体のエネルギー $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$

$$q_{\text{並進}} = \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{n^2 h^2}{8mL^2 k_B T}\right] \cong \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{n^2 h^2}{8mL^2 k_B T}\right] dn = \frac{(2\pi m k_B T)^{1/2} L}{h}$$

\therefore 三次元箱の場合は、 $q_{\text{並進}} = \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2} V}{h^3}$

回転分配関数

二体系の回転エネルギー $E_J = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I} (J = 0, 1, 2, \dots)$

$$q_{\text{回転}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp[-J(J+1)h^2 / 8\pi^2 I k_B T] \cong \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2}$$

電子分配関数

$$q_{\text{電子}} = \sum_i g_i \exp[-\varepsilon_i / k_B T]$$

$$= g_0 + g_1 \exp[-\varepsilon_1 / k_B T] + g_2 \exp[-\varepsilon_2 / k_B T] + \dots$$

振動分配関数

二体系（調和振動子）の振動エネルギー $E_n = nh\nu$

$$q_{\text{振動}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-nh\nu / k_B T] \cong \frac{1}{1 - \exp[-h\nu / k_B T]} \cong \frac{k_B T}{h\nu}$$

反応 $A + B \xrightleftharpoons[k]{X^\ddagger} \text{生成物}$
A-B振動で反応が進行する

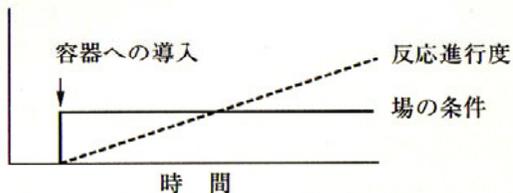
反応障壁を乗り越える頻度=反応方向の振動数 ν
反応速度定数 $k = \frac{\nu [X^\ddagger]}{[A][B]} = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\ddagger}}{q_A q_B} \exp[-E_a / k_B T]$

反応速度の実験的測定

静置法 ($\sim 10^2\text{s}$)

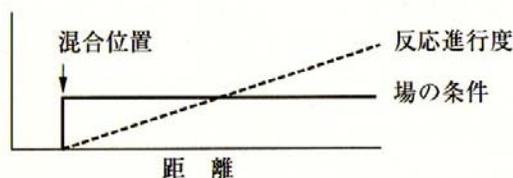
反応物を一気に導入して進行度を観測

⇒遅い反応



流通 (反応) 法 ($\sim 10^{-3}\text{s}$)

管中の流れによる反応で、混合位置からの距離による反応進行度の違いを観測⇒原子やラジカルの反応など



パルス励起法

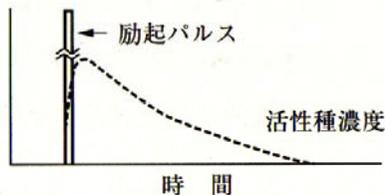
励起パルスで活性種を生成し、濃度の反応による減衰を観測

⇒高速反応から分子内緩和過程まで

閃光光分解法 ($\sim 10^{-6}\text{s}$)

レーザーフォトリシス法 ($\sim 10^{-13}\text{s}$)

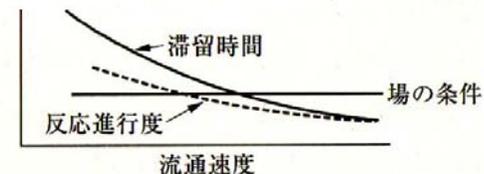
パルスラジオリシス法 ($\sim 10^{-12}\text{s}$)



流通混合反応法 ($\sim 10^{-3}\text{s}$)

流通速度に伴う滞留時間の变化による反応振動度の変化を観測

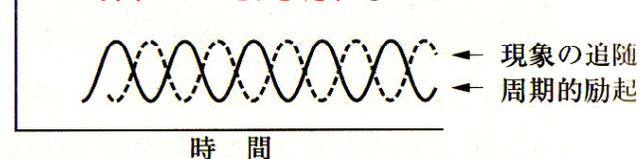
⇒極低圧熱分解など



分子変調法 ($\sim 10^{-7}\text{s}$)

周期的に活性種を生成し、その濃度変動の反応による位相の遅れを観測

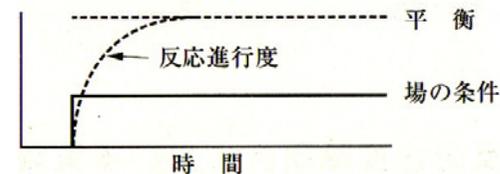
⇒気体の光分解など



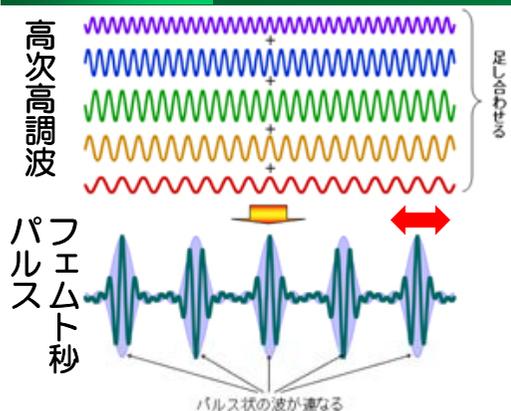
化学緩和法 ($\sim 10^{-9}\text{s}$)

場の条件 (温度など) を変化させ、それに対応する平衡に向けた緩和過程を観測

⇒高速の液相反応の追跡など

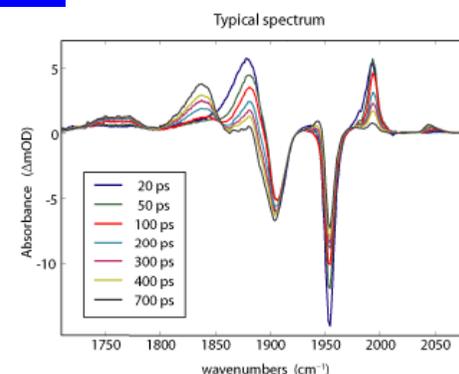
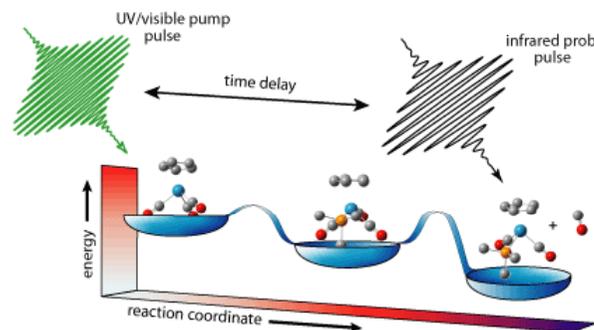


超短光パルスによる反応観測・制御



Ahmed H. Zewail

超高速反応の時間分解測定

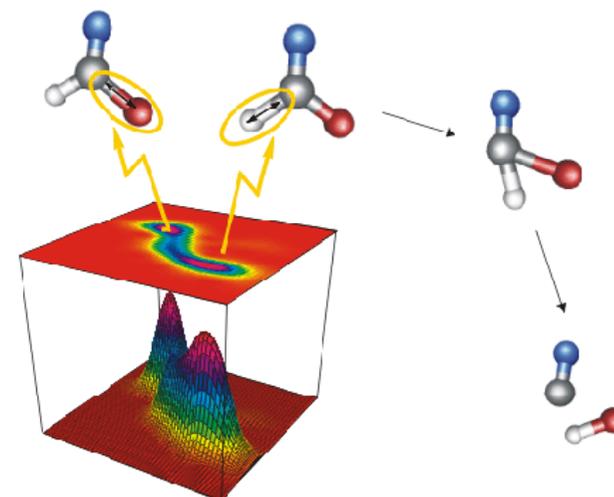


フェムト秒レーザーパルスにより、
 化学反応における原子核の動きの
 観測・制御が原理的に可能に
 主に高次高調波で短波長波発生
 現在、アト秒パルスも開発済み
 →電子ダイナミクス解析へ

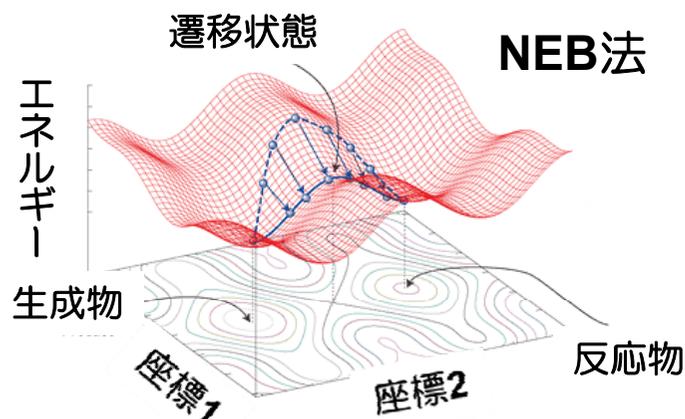
ポンププローブ法による超高速現象の観測。
 例えば、光化学反応において、ポンプ光で分子
 を電子励起させた後、プローブ（検索）光の
 吸収を時系列で測定し、反応の様子を観測

単分子反応の制御

パルス波形を原子核の動きに合わせて整形し、
 分子の形や向き、結合の切断や組み換えを制御
 ポンプダンプ法⇒核波束生成→時間発展→状態遷移
 位相差励起制御法⇒チャープパルスによる遷移制御
 最適制御法⇒応答のフィードバックによるパルス成形
 段階的励起法⇒振動準位への共鳴遷移による高振動励起



遷移状態計算とエネルギー相関図



遷移状態構造決定法

問題なく遷移状態構造を決定できる方法はない

内挿法：反応・生成物を結ぶ**反応経路**を参照点

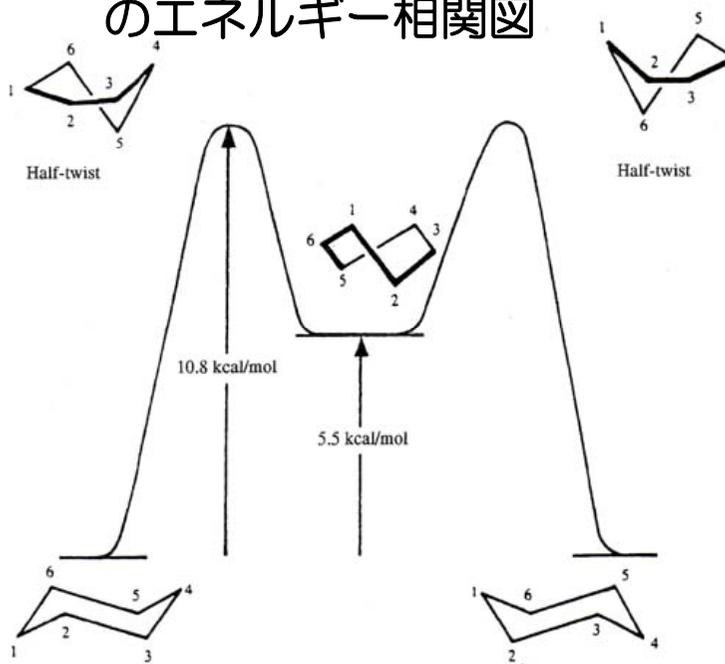
エネルギーからの類推で最安定化

信頼できる結果には**多数の参照点**が必要であり**計算時間がかかる**（NEB法など）

局所法：遷移状態付近で**勾配がゼロ**の構造を探索

勾配ゼロの点は膨大な数存在するため、**振動解析**での**推定**が必要（Berny法など）

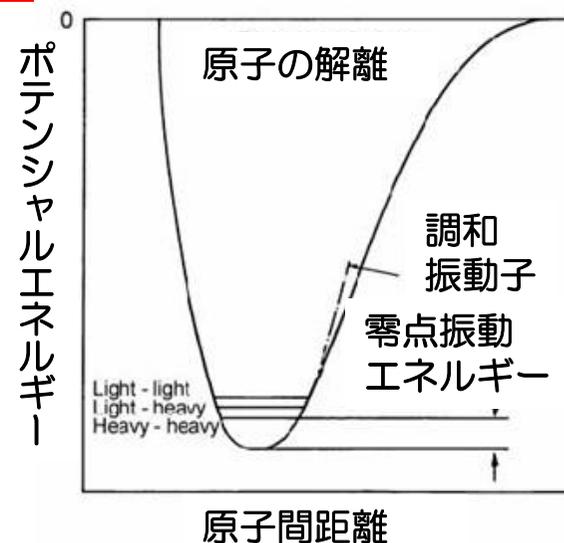
シクロヘキサンのフリッピングのエネルギー相関図



反応のエネルギー相関図

反応物、生成物、中間生成物、遷移状態を計算して**エネルギー相関図**を作成し、化学反応の**反応機構**や**反応性**を議論

零点振動エネルギー補正が（遷移状態にも）必要
零点エネルギーを差引く



分子動力学法による反応の追跡

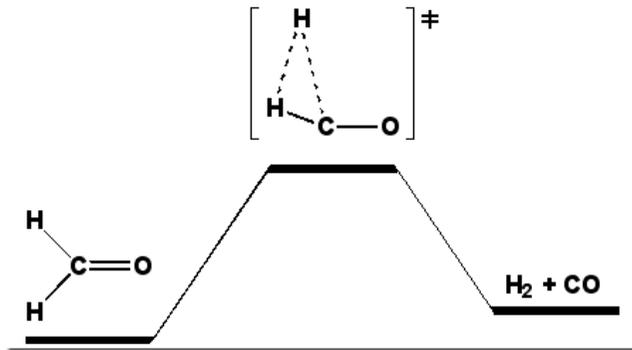
分子動力学 (MD) 法

運動方程式：

$$m_A \frac{d^2 \mathbf{r}_A(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_A(t) = - \frac{dV(\mathbf{r}_N)}{d\mathbf{r}_A}$$

\mathbf{r}_A は原子核Aの位置ベクトル

ホルムアルデヒドの解離



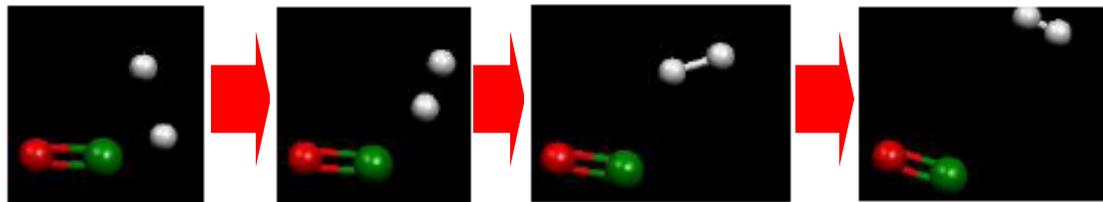
反応の追跡は遷移状態（もしくは励起状態）から開始
∵ 遷移状態を越える過程を追跡するのは今の理論では難しいから

差分近似 (ベルシ) 法：
時刻 t における速度

$$\mathbf{v}_A(t) = \mathbf{v}_A(t - \Delta t) + \frac{\Delta t}{m_A} \frac{\mathbf{F}_A(t) + \mathbf{F}_A(t - \Delta t)}{2}$$

時刻 $t + \Delta t$ における位置

$$\mathbf{r}_A(t + \Delta t) = \mathbf{r}_A(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_A(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_A} \mathbf{F}_A(t) + O(\Delta t^4)$$

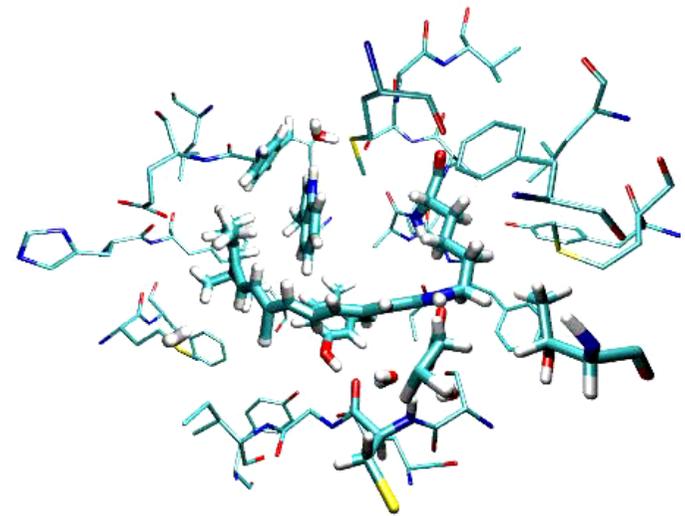


遷移状態

10fs後

14fs後

20fs後

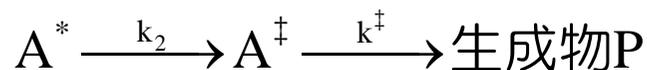
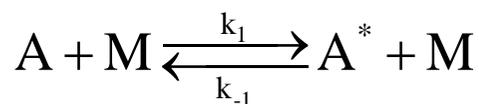


レチナールの光異性化

遷移状態理論の改善

ライス・ラムスパーガー・カッセル・マーカス (RRKM) 理論

古典的な遷移状態理論は反応分子と周囲との温度平衡を仮定→単分子反応では×
実際の単分子反応に近い反応機構 (リンデマン機構)



対応する反応速度式

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [M][A]}{k_{-1}[M] + k_2} = k_{\text{eff}} [A]$$

MがAに与えるエネルギーはさまざま
⇒速度定数 k_1 、 k_2 はエネルギー依存

$$\therefore k_{\text{eff}}(E) = \frac{\{k_1(E)/k_{-1}\} k_2(E)}{1 + \{k_2(E)/k_{-1}[M]\}}$$

k_1/k_{-1} は平衡定数⇒

A^* がエネルギー E をもつ確率 $P(E)$

$k_{-1}[M]$ は失活衝突の頻度 ω

衝突により、並進・回転・振動の自由度にエネルギーをもった状態に振動の非調和性によって振動準位を励起し、活性化エネルギー E^\ddagger を越えると活性化状態 (遷移状態) に



Rudolf A. Marcus

∴単分子反応の速度定数

$$k_{\text{uni}} = \int_{E^\ddagger}^{\infty} \frac{k_2(E)}{1 + k_2(E)/\omega} P(E) dE$$

$P(E)$ はボルツマン分布による確率

$k_2(E)$ は遷移状態 A^\ddagger の振動状態数

⇒単分子反応の圧力依存性の記述○

高速エネルギー交換の場合 ($\omega \rightarrow \infty$)、

RRKM理論は遷移状態理論と同形